Münster. 1928, № 7

Phil. Diss

Chemie

Beiträge zur Konstitution des Beryllium- und Zinkhydroxydes

Inaugural-Dissertation zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster in Westfalen.

Vorgelegt von

Ferdinand Engelhard

aus Vechta i. Oldenburg.

— 1928 —

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Februar 1928

Dekan: Prof. Dr. Ettlinger — Referent: Professor Dr. Fricke
Korreferent: Geh. Rat Prof. Dr. Schenck

Buchdruckerei Ferdinand Althoff, Münster i. Westf.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis

I. Besprechung der Literatur. 7
a) Literatur über die Alterung des Berylliumhydroxydes. 7
b) Literatur über die Alterung des Zinkhydroxydes. 9

II. Problemstellung. 10

III. Präparativer Teil: 11
a) Darstellung der Hydroxyde des Berylliums. . . . 11
b) Darstellung der Hydroxyde des Zinks. 12
c) Darstellung sichtbar krist. Hydroxyde. 13
1. Berylliumhydroxyd. 13
2. Zinkhydroxyd. 14
3. Versuche zur Darstellung von krist. Chromhydroxyd. 15
4. Versuche an weiteren Hydroxyden. 16

IV. Dampfdruckmessungen an amorphen Hydroxyden. . . . 17
a) Beschreibung der zuerst verwandten Apparatur. . . 17
b) Abbau von Berylliumhydroxyd. 18
c) Beschreibung der später angewandten Methodik. . . 20
d) Abbau- und Aufbauversuche nach dieser Methodik. . 20
1. Junges Berylliumhydroxyd. 20
2. Gealtertes Berylliumhydroxyd. 23
3. Zinkhydroxyd. 26
e) Folgerungen für die Konstitutionen der untersuchten Hydroxyde. 27

V. Dampfdruckmessungen an krist. Hydroxyden. 31
a) Berylliumhydroxyd. 31
b) Zinkhydroxyd. 33

VI. Zusammenfassung. 37

Literaturverzeichnis

1. Journ. f. prakt. Chem. 26. (1882) 227.
2. Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 30 (1902) 339.
3. Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 30 (1902) 331.
4. Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 38 (1904) 374.
5. Dissertation München 1913.
6. Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 74 (1912) 157.
7. Dissertation Münster 1926.
8. vergl. R. Fricke, Zt. f. phs. Chem. 113 (1924) 252.
9. Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 74 (1912) 157.
10. Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 134 (1924) 344.
11. Recueil. d. trav. chem. d. P. B. 39 (1920) 505.
12. Dissertation Jena 1926.
13. R. Fricke, Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 166 (1927) 244. Daselbst finden sich auch die Mikrophotogramme der Kristalle.
14. Recueil. d. trav. chem. d. P. B. 39 (1920) 513.
15. Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 166 (1927) 244.
16. Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 136 (1924) 48.
17. Zt. f. Elektrochem. 33 (1927) 140.
18. Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 134 (1920) 349.
19. Zt .f. angew. Chem. 35 (1902) 557 und Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 132 (1924) 273.
20. Becquerel, Compt. rend. 67, 1083. J. B. 1868/90.
21. Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 149 (1925) 208. Abb. 7.
22. Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 166 (1927) 253.
23. Zt. f. phys. Chem. 62 (1908) 358.
24. Landolt-Börnstein, Physik-chem. Tabellen, 5. Auflage.
25. Landolt-Börnstein, Physik-chem. Tabellen, 5. Auflage.
26. Landolt-Börnstein, Physik. chem. Tabellen. 5. Auflage.
27. J. R. Katz, Koll. Beihefte 9 (133) 1917.
28. Richard Zsigmondy, Kolloidchemie, 5. Auflage, II. Teil S. 82.
29. Freundlich, Kapillarchemie 1922.
30. Hüttig, Fortschritte der Chemie, 18 (1924) 1.
31. Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 166 (1927) 244.

I. Besprechung der Literatur

Das unterschiedliche Verhalten frisch gefällter und gealterter Hydroxyde, besonders des Aluminiums, Zinks und Berylliums, war schon seit längerer Zeit Gegenstand der verschiedensten Arbeiten. Die vorliegende Arbeit soll sich in der Hauptsache mit den Hydroxyden des Berylliums und Zinks befassen.

In der nun folgenden Zusammenstellung der Literatur finden sich die wichtigsten Arbeiten über dieses Gebiet:

a) Literatur über die Alterung des Berylliumhydroxydes.

Ueber die Hydrate des Berylliums existiert schon eine Arbeit von van Bemmelen[1]). Er untersuchte zwei Präparate:

1. Ein feinpulveriges Berylliumhydroxyd, das er durch Hydrolyse von Kaliumberyllat in der Siedehitze erhalten hatte.
2. Ein Präparat, das aus Berylliumsulfatlösung mit Ammoniak gefällt und durch einen Strom kohlensäurefreier Luft getrocknet war.

Van Bemmelen untersuchte den Wassergehalt der Hydroxyde, denen auf die verschiedenste Art und bei den verschiedensten Temperaturen Wasser entzogen war. Er kommt zu dem Schluß, daß das aus Kaliumberyllat gefällte Hydroxyd einem Hydrat $BeO.H_2O$ entspricht, das durch Erhitzen im offenen Gefäß auf 200° nicht zerstört wird, d. h. kein Wasser verliert. Zu einem anderen Schluß kommt er bei dem zweiten Hydroxyd. Hier nimmt van Bemmelen an, daß sich bei der Fällung ein „Gemisch verschiedener Hydrate bildet". Die einzelnen Hydrate lagern sich erst langsam von der einen in die andere Form um. Er erklärte damit das Auftreten eines Wassergehaltes, der keiner stöchiometrischen Formel entspricht.

Einen anderen Weg zur Erklärung des verschiedenen Verhaltens der jungen und gealterten $Be(OH)_2$ beschreitet Hantzsch[2]), wobei unter jungem $Be(OH)_2$ das Hydroxyd in

[1]) van Bemmelen, Journ. f. prakt. Chem. 26, (1882) 227.
[2]) Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 30, (1902) 339

seiner frisch gefällten Form zu verstehen ist, die langsam in die gealterte wasserärmere Form übergeht. Er schließt in seine Untersuchungen auch das Zinkhydroxyd mit ein. Hantzsch stützt sich auf eine Arbeit von J. Rubenbauer[3]), in der die verschiedenen Löslichkeiten von Beryllium- und Zinkhydroxyd in Natronlaugen untersucht werden. Er erklärt das verschiedene Verhalten der Hydroxyde mit einer Veränderung in der Oberfläche der Substanzen, also mit physikalischen Veränderungen, nimmt jedoch an, daß diese Veränderungen der Hydrate manchmal wohl auch auf chemische Veränderung des Hydratzustandes zurückzuführen seien.

Recht umfangreiche Untersuchungen stellten F. Haber und G. van Oordt[4]) über das unterschiedliche Verhalten der Hydrate des Berylliums an. Sie arbeiteten mit den verschiedensten Hydroxyden, die teils in der Eiskälte mit Ammoniak, teils mit Laugen gefällt oder auch aus heißen Alkaliberyllatlösungen ausgefallen waren. Durch Bestimmen der Löslichkeiten in Laugen kamen Haber und van Oordt zu dem Ergebnis, daß bei dem Prozeß des Alterns das junge Hydroxyd einem Berylliumhydroxyd von der Formel $Be(OH)_2$ zustrebt, dessen Löslichkeit in Alkalilaugen kleiner ist als die aller jüngeren Präparate. Haber und van Oordt stellten dabei fest, daß heiße Alkalilauge auf die Alterung eine erhebliche Beschleunigung ausübt.

Von neueren Arbeiten seien noch zwei Dissertationen erwähnt. S. W. Kaufmann[5]) arbeitete nach den Methoden, die O. Klein[6]) für das $Zn(OH)_2$ verwandte, und glaubt 3 Modifikationen des Berylliumhydroxydes nachgewiesen zu haben, „die verschieden beständig und daher auch verschieden löslich und reaktionsfähig sind". Die erste Modifikation glaubt er in dem Berylliumhydroxyd zu sehen, das beim Einlaufenlassen einer $BeSO_4$-Lösung in Kalilauge als erster Niederschlag entsteht und sich sofort wieder löst. Die Sättigung der Lauge an diesem Hydrat ist dann erreicht, wenn bei weiterem Zulaufenlassen der Be-Lösung eine bleibende Trübung entsteht. Diese Lösungen stellt Kaufmann mit den verschiedensten Konzentrationen an Kalihydroxyd dar und erhält aus einigen dieser Lösungen beim Stehenlassen Niederschläge, die er für die zweite Modifikation

[3]) Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 30, (1902) 331
[4]) Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 38, (1904) 377
[5]) Dissertation München 1913
[6]) Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 74, (1912) 157

ansieht. Der Gehalt an Be nach dem Ausfallen dieses Niederschlages ist die Sättigung der Lauge an dem Berylliumhydroxyd dieser Form. Durch Abfiltrieren und Trocknen dieser Modifikation erhält Kaufmann die dritte, die am wenigsten löslich ist. Von diesen 3 Modifikationen hat die erste die Zusammensetzung $H_2Be_2O_3$; die beiden anderen die Zusammensetzung $Be(OH)_2$.

Die Zusammensetzung der Verbindung $H_2Be_2O_3$, die der ersten Modifikation entspricht, bestimmte Kaufmann in der Weise, daß er zu einer mit dieser Modifikation gesättigten Natronlauge absoluten Alkohol gab und so das Natriumberyllat ausfällte. Der Niederschlag wurde nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Alkohol auf den Na- und Be-Gehalt analysiert. Die gefundenen Werte entsprachen ungefähr der Formel $Na_2Be_2O_3$.

In der zweiten in Frage kommenden Dissertation behandelt A. Münchmeyer[7]) neben Aluminium und Zink das Berylliumhydroxyd. Münchmeyer gelang es zuerst, das krist. $Be(OH)_2$ in sechsseitigen Plättchen durch langsame Hydrolyse einer Na-Beryllatlösung darzustellen. Dieses Präparat enthielt aber anscheinend noch etwas amorphes Hydroxyd, denn seine Löslichkeit in Natronlauge war noch von der Menge des Bodenkörpers abhängig, welche Eigenschaft ein kristallisiertes, d. h. ganz homogenes Präparat nicht besitzt[8]).

b) Literatur über die Alterung des Zinkhydroxydes.

Noch mehr wurde, besonders in den letzten Jahren, über die Alterungserscheinungen beim Zinkhydroxyd gearbeitet. Die wichtigsten Ergebnisse sollen im folgenden zusammengestellt werden:

O. Klein[9]) sucht die Verhältnisse durch Löslichkeitsuntersuchungen in Kalilauge aufzuklären. Er nimmt für Zinkhydroxyd 3 Modifikationen an; die erste von der Formel $H_2Zn_2O_3$, und die beiden anderen von der Formel $Zn(OH)_2$. Die Bereitung dieser Hydrate erfolgte in der beim Berylliumhydroxyd angegebenen Weise. Die Zusammensetzung des Hydroxydes $H_2Zn_2O_3$ wurde jedoch dadurch ermittelt, daß von der Zinksulfatlösung zur Kalilauge mehr zugegeben wurde, als zur Sättigung der Lauge an dieser Modifikation nötig war. Der entstandene Niederschlag wurde rasch mit

[7]) Dissertation Münster 1926

[8]) vgl. R. Fricke, Zt. f. phs. Chem. 113, (1924) 252

[9]) Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 74, (1912) 157

wenig Wasser gewaschen und dann an der Luft getrocknet. Die Analyse ergab ungefähr die Zusammensetzung $H_2Zn_2O_3$.

Umfangreiche Untersuchungen über das Altern des Zinkhydroxydes sind in der Arbeit von R. Fricke und Th. Ahrndts[10]) niedergelegt. Sie untersuchten die Löslichkeiten jüngerer und älterer Hydroxyde in Natronlauge. Von krist. Zinkhydroxyden untersuchten sie das rhombische und das in Nadeln kristallisierende. Nach den Ergebnissen glaubten sie in der Alterung die fortschreitende Annäherung an den krist. Zustand feststellen zu müssen.

Aus der Umwandlung von krist. $Zn(OH)_2$ in ZnO unter Laugen über 6 n schlossen sie in Uebereinstimmung mit Goudriaan[11]) auf Instabilität des $Zn(OH)_2$ gegenüber dem ZnO unter diesen Bedingungen. Auch in der sogleich noch zu besprechenden Arbeit von Barfuß-Knochendöppel ist die Ansicht vertreten, daß das $Zn(OH)_2$ gegenüber dem Oxyd instabil ist.

II. Problemstellung

In den bisher angeführten Arbeiten wurde die Erklärung der Alterungserscheinungen im allgemeinen durch Untersuchungen über die Löslichkeit der Hydroxyde in Alkalilaugen zu erreichen versucht. Untersuchungen über die Dampfdrucke der Hydroxyde wurden noch garnicht angestellt. Wohl hatte van Bemmelen durch Erhitzen seiner Materialien festgestellt, daß das aus Beryllatlösung gewonnene $Be(OH)_2$ bis 200° beständig ist. Auch Kaufmann stellte Versuche über die Beständigkeit des $Zn(OH)_2$ an und fand, daß das mit Ammoniak gefällte $Zn(OH)_2$ bis 180° beständig sei. Die Versuche beschränkten sich aber darauf, die Zusammensetzung des Hydroxydes zu bestimmen, das mehrere Stunden auf 180° erhitzt war.

In vorliegender Arbeit sollten deshalb die Dampfdrucke des Beryllium- und Zinkhydroxydes gemessen werden, um dadurch einen Einblick in die Konstitution der verschiedenen Altersstufen zu bekommen.

Als diese Untersuchungen zum Teil beendet waren, erschien eine Dissertation von H. R. Barfuß-Knochendöppel[12]), der Dampfdruckuntersuchungen beim $Zn(OH)_2$ angestellt

[10]) Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 134, (1924) 344
[11]) Recueil d. trav. chem. d. P. B. 39, (1920) 505
[12]) Dissertation Jena 1926

hatte. Zum Teil wurden durch meine Arbeit seine Resultate bestätigt, während bei einer Reihe anderer Versuche in dieser Arbeit andere Wege beschritten wurden und sich auch andere Resultate ergaben. Die in Frage kommenden Untersuchungen und Resultate werden an den betr. Stellen erwähnt werden.

III. Präparativer Teil

a) Darstellung der Hydroxyde des Berylliums.

Präparat A.

Die Bereitung eines „jungen" Hydroxydes erfolgte in der Weise, daß eine $BeSO_4$-Lösung mit überschüssigem Ammoniak in der Kälte gefällt wurde. Zur Reinigung wurde es dann ca. 3 Wochen mit kaltem destillierten Wasser dekantiert und darauf auf der Nutsche einige Tage ausgewaschen. (Dabei zeigte sich, daß das amorphe Berylliumhydroxyd während des Waschens mit kaltem Wasser die flockige Form beibehält, während das Zinkhydroxyd auch unter kaltem Wasser schon in recht kurzer Zeit zu einer kompakteren Masse zusammenfällt.) Das so schon recht weitgehend gereinigte Präparat wurde dann der elektrolytischen Reinigung im Dreizellenapparat unterworfen. Die Membranen waren aus Kollodium hergestellt.

Die beschriebene weitgehende Reinigung vor der Elektrolyse ist notwendig, da sonst das Hydroxyd sehr stark durch die Membranen zur Kathode wandert und alles Berylliumhydroxyd vor der erzielten Reinigung schon verloren ist. Die Erscheinung, daß das Hydroxyd durch die Membranen zur Kathode wandert, läßt sich auch durch Verkleinerung der Poren der Membranen nicht aufheben.

Nach zweiwöchentlichem Elektrodialysieren war das Präparat so rein, daß kein Sulfat mehr darin festgestellt werden konnte. Nach dem Trocknen auf Tontellern enthielt das Hydroxyd auffallender Weise keine Kohlensäure. Dieses Präparat besaß 68,73 % Wasser, was 1,639 Molen Wasser auf 1 Mol BeO entspricht.

Präparat B.

Ein gealtertes Berylliumhydroxyd wurde dadurch gewonnen, daß aus einer konz. Natriumberyllatlösung, deren Natriumhydroxydgehalt vor dem Sättigen mit $Be(OH)_2$ ca. 30 % betrug, das Hydroxyd durch starkes Verdünnen gefällt wurde. Die Reinigung erfolgte in der Weise, daß

die überstehende Lösung mehrmals durch destilliertes Wasser ersetzt wurde. Sodann wurde auf der Nutsche bis zur Alkalifreiheit des Filtrates gewaschen. Dieses Präparat enthielt nach dem Trocknen im Exsikkator über Chlorkalzium noch geringe Mengen Kohlensäure. Das Hydroxyd war so lange getrocknet, bis es sich zwischen den Fingern trocken anfühlte Der Wassergehalt betrug 51,64 % = 1,233 Mol Wasser auf 1 Mol Berylliumoxyd.

b) Darstellung der Hydroxyde des Zinks.

Präparat C.

Die Darstellung eines amorphen jungen Zinkhydroxydes mußte mit größter Vorsicht geschehen, da das Hydroxyd sowohl sehr schnell altert als auch leicht aus der Luft Kohlensäure aufnimmt. Denn S. W. Kaufmann, und auch Barfuß-Knochendöppel fanden, daß das Zinkhydroxyd auch bei größter Vorsicht immer etwas Kohlensäure enthält.

Die Fällung erfolgte deshalb in einer mit einem doppeltdurchbohrten Stopfen versehenen 5 L-Flasche aus einer Zinkchloridlösung in der Kälte mit Ammoniak. Die über dem Niederschlag stehende Lösung wurde mehrere Male abdekantiert und der Niederschlag dann 2 Tage gegen reines Wasser dialysiert, wobei der Raum, in dem sich das Hydroxyd befand, durch ein Natronkalkrohr gegen die Luft abgeschlossen war. Auf der Nutsche wurde er dann, ebenfalls unter Fernhaltung der Kohlensäure der Luft, einen Tag lang mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Auf eine elektrolytische Reinigung mußte verzichtet werden, da das Zinkhydroxyd zu schnell altert. Die Reinigung des gefällten Hydroxydes war so in 4 Tagen beendet und dadurch ein verhältnismäßig junges Präparat gewährleistet. Nach dem Trocknen im Exsikkator über Chlorcalzium enthielt das Hydroxyd noch 0,75 % Cl und 5,15 % CO_2. Der Wassergehalt umgerechnet aus dem Glühverlust betrug 29,12 %.

Vergleicht man die Kohlensäureaufnahme der verschiedenen Hydroxyde, so sieht man Folgendes:

1. Das junge Berylliumhydroxyd, das durch Elektrodialyse vollständig gereinigt war, enthielt keine Kohlensäure, trotzdem es hinterher an der Luft getrocknet war.

2. Sowohl das gealterte Berylliumhydroxyd als auch das junge Zinkhydroxyd — dies mit besonderer Vorsicht hergestellt — waren mit Kohlensäure verunreinigt. Die Kohlensäureaufnahme erfolgte also weniger beim Trocknen

eines ganz reinen Präparates an der Luft als vielmehr schon vorher bei der Reinigung, vielleicht durch CO_2 des Fällungsmittels oder durch die im Wasser gelöste Kohlensäure.

c) Darstellung sichtbar kristallisierter Hydroxyde.

1. Berylliumhydroxyd.

Die Versuche, kristallisiertes $Be(OH)_2$ darzustellen, erfolgten zuerst nach der von A. Münchmeyer angegebenen Methode.

Eine ca. 45%ige Natronlauge wurde in der Hitze mit Berylliumoxyd gesättigt und dann auf das spez. Gewicht 1,2 verdünnt. Es schied sich dabei an der Gefäßwand das Berylliumhydroxyd als harte Kruste ab, die aber unter dem Mikroskop keine sichtbaren Kristallflächen erkennen ließ. Jedenfalls gelang es zunächst nicht, die sechsseitigen Plättchen wiederzubekommen.

Die Versuche gingen jetzt dahin, durch Verwendung von $Be(OH)_2$ und Arbeiten in der Siedehitze eine konzentriertere Beryllatlösung zu bekommen; denn Münchmeyer stellte fest, daß die Löslichkeit von $Be(OH)_2$ in Laugen mit der Temperatur stark steigt. Das Maximum der Löslichkeit lag nun nach seinen Versuchen bei 36%iger Natronlauge mit 4,4 % Berylliumoxyd (30°). Unter Beobachtung dieser Löslichkeitsverhältnisse erfolgt jetzt die Sättigung von 250 ccm ca. 40 %iger Natronlauge mit $Be(OH)_2$ in der Kälte. Zur Verwendung kam ein $Be(OH)_2$ reinst von Merck. Von diesem Präparat lösten sich 85 gr. Nach einigen Tagen hatte sich das Eisenhydroxyd, das als Verunreinigung im Ausgangsmaterial enthalten war, abgesetzt und die klare Lösung wurde abgegossen. Diese Lösung wurde dann mit einem Drittel des Volumens mit Wasser verdünnt und in der Siedehitze mit Berylliumhydroxyd gesättigt. Jetzt fiel beim Erkalten ein sandiger Niederschlag aus, der sich unter dem Mikroskop als aus gut ausgebildeten vierseitigen Doppelpyramiden bestehend erwies. Die Ausscheidung des Hydroxydes erfolgte fast vollständig im Temperaturenbereich von 105 bis 110°. Aus der Mutterlauge kristallisierte noch nachträglich beim vollständigen Erkalten etwas Hydroxyd aus, das ein Gemisch von Doppelpyramiden und sechsseitigen Plättchen darstellte.

Die von Münchmeyer erhaltenen Plättchen wurden auch bei späteren Versuchen immer in Begleitung von Doppelpyramiden erhalten. Man kann schon daraus schließen, daß

diese beiden Formen wahrscheinlich demselben Kristallsystem angehören. Röntgenaufnahmen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren[13]) ergaben für beide Formen des Hydroxydes dieselben Interferenzen.

Mit dem oben erwähnten $Be(OH)_2$ Präparat von Merck mußte die Lauge zuerst in der Kälte gesättigt werden, um die größte Menge des Eisenhydroxydes zu entfernen. Hat man dagegen ein reines Berylliumhydroxyd als Ausgangsmaterial ,so kann man die Natronlauge gleich in der Siedehitze sä tigen. Ein Sättigen der Natronlauge mit ganz jungem Material in der Kälte hat sogar den Nachteil, daß man schon in der Kä te stark übersättigte Lösungen bekommt, aus denen sich dann plötzlich das krist. $Be(OH)_2$ in so feiner Form abscheiden kann, daß es nur unter stärkster Vergrößerung als kristallin zu erkennen ist.

Untersuchung der Kristalle: Unter dem Polarisationsmikroskop zeigten die Kristalle starke Doppelbrechung. Das spezifische Gewicht ergab sich bei 19,2° zu 1,909, ausgeführt nach der Schwebemethode in einer Aethylbromid-Benzolmischung.

Die Wasserbestimmung ergab 41,5 %, berechnet 41,76 %. Eine Vermessung der Kristalle war wegen ihrer geringen Größe nicht möglich.

2. Zinkhydroxyd.

In Nadeln kristallisierendes Zinkhydroxyd herzustellen, gelingt nach Goudriaan[14]) durch Einlaufenlassen einer 1 n Zinksulfatlösung in 1 n Kalilauge bis zur beginnenden Trübung und folgendes kräftiges Schütteln. Es scheidet sich dann das Zinkhydroxyd in feinen Nadeln aus. Bei der Darstellung nach diesem Verfahren zeigte sich, daß man, nachdem man einmal auf diese Art die Nadeln bekommen hatte, bei den nächsten Versuchen immer Kristalle bekam, die ein längliches, dickes Aussehen haben. Wie Debye-Scherrer-Aufnahmen[15]) zeigen, sind diese Kristalle schon mit der rhombisch krist. Form identisch, gegen welche die Nadeln instabil sind[16]). Dagegen bekommt man das $Zn(OH)_2$ in Nadeln auch, in Uebereinstimmung mit Befunden von Erich

[13]) R. Fricke, Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 166, (1927) 244. Daselbst finden sich auch die Mikrophotogramme der Kristalle
[14]) Recueil d. trav. chem. d. P. B. 39, (1920) 513
[15]) R. Fricke, Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 166 (1927) 244
[16]) R. Fricke, Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 136 (1924) 48

Müller[17]), wenn man eine konz. Natriumzinkatlösung schnell und stark verdünnt, etwa auf das 30 bis 50-fache ihres ursprünglichen Volumens. Der Niederschlag entsteht dann in ca. einer Viertelstunde und setzt sich nur langsam ab, wodurch es schwer wird, die Nadeln, bevor sie sich in die stabilere Form umgewandelt haben, zu gewinnen.

Das rhombisch in Doppelpyramiden krist. Zinkhydroxyd wurde in der von R. Fricke und Th. Ahrndts[18]) angegebenen Art durch Hydrolyse einer konz. Natriumzinkatlösung gewonnen. Bei dem Verdünnen muß dabei aus den oben angegebenen Gründen einige Vorsicht beobachtet werden. Es bewährt sich hierbei, zu einer verdünnten Zinkatlösung, aus der sich schon Kristalle abgeschieden haben, immer wieder konz. Zinkatlösung zuzugießen, um viel Material zu erhalten. So gelang es z. B. aus 300 ccm konz. Zinkatlösung in 3 bis 4 Tagen 75 gr schön krist. Material zu bekommen.

3. Versuche zur Darstellung von krist. Chromhydroxyd.

Die Erscheinung, daß man aus übersättigten Lösungen der oben behandelten Hydroxyde in Laugen diese in krist. Form bekommt, ließen einen Versuch, diese Methoden auch auf die Hydroxyde des Chroms anzuwenden, zweckmäßig erscheinen.

Es wurden deshalb unter Beobachtung der Löslichkeitskurven[19]) des Chromhydroxydes in Laugen Versuche angesetzt mit 8 n und 10 n Natronlaugen, in denen mit einem Ueberschuß von $Cr(OH)_3$ gearbeitet wurde. Das verwandte $Cr(OH)_2$ war aus $CrSO_4$-Lösung gefällt und durch Dekantieren und Auswaschen auf der Nutsche gereinigt. Nach 3-monatlichem ruhigen Stehen der mit Korkstopfen verschlossenen Gefäße im Thermostaten von 55° hatte sich sowohl an den Glaswänden, als auch über dem ungelösten Bodenkörper ein kristallin aussehender Niederschlag abgesetzt. Die an den Glaswänden anhaftenden „Kristalle" wurden getrennt von dem Bodenkörper gewonnen. Unter dem Mikroskop konnten keine deutlichen Kristallflächen erkannt werden. Das Material machte aber den Eindruck, als ob es sehr gute Spaltbarkeit in irgend einer Richtung hätte und dadurch in feine Plättchen zerfallen sei. Eine Analyse

---

17) Zt. f. Elektrochem. 33, (1927) 140

18) Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 134, (1920) 349

19) Erich Müller, Zt. f. angew. Chem. 35 (1902) 557 und R. Fricke und O. Windhausen, Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 132 (1924) 273

der Kristalle konnte wegen der geringen Menge nicht gemacht werden.

Eine andere Methode ,das Chromhydroxyd in „kristallisierter" Form darzustellen, gibt Becquerel[20]) an. Er füllt in ein weites Glasrohr, das unten doppelt mit Pergamentpapier verbunden ist, eine konz. Lösung von Kaliumaluminat und hängt dies in ein Gefäß mit $CrCl_3$-Lösung. Hierbei setzten sich an der Seite des Pergamentpapieres, die in die $CrCl_3$-Lösung taucht, Kristalle von Chromhydroxyd an.

Diese Methode läßt sich leicht reproduzieren, und man bekommt auf der $CrCl_3$-Seite auch gute Abscheidung von $Cr(OH)_3$. Diese Abscheidung von Hydroxyd ist aber wohl nur ein harter glasartiger Ueberzug über eine Schicht von amorphem Material, das unter diesem glasartigen Ueberzug liegt. Unter dem Mikroskop erkennt man jedenfalls nur unregelmäßige grüne Bruchstücke. Die Untersuchung nach dem Trocknen an der Luft ergab: Glühverlust: 48,72 %; Cr = 33,2 % = 48,5 % Cr_2O_3, K = 2,6 %.

Sieht man den Kaliumgehalt als Verunreinigung an, so ergibt sich eine Zusammensetzung von

$$1\ Cr_2O_3 + 8{,}5\ \text{Mole}\ H_2O = Cr(OH)_3 + 2{,}7\ \text{Mole}\ H_2O.$$

Es kann wohl angenommen werden, daß das $Cr(OH)_2$, das auf diese Weise gewonnen wird, nicht kristallin ist.

4. Versuche an weiteren Hydroxyden.

Die obigen Versuche wurden nun in der Form wiederholt, daß die $CrCl_3$-Lösung durch eine $CoCl_3$-Lösung oder eine $AlCl_3$-Lösung ersetzt wurde. Beim Kobalt zeigte sich wieder die Krustenbildung über einer Schicht von amorphem $Co(OH)_2$. Beim Aluminium dagegen entstanden auf der Pergamentpapiermembran knollenartige Gebilde von Aluminiumhydroxyd, deren Wassergehalt genau auf die Formel $Al(OH)_3$ paßte.

Wassergehalt: gefunden: 35,63 %,
berechnet: 34,65 %.

Das Debye-Diagramm stimmt mit dem Diagramm des $Al(OH)_3$ überein, das J. Böhm[21]) aus $AlCl_3$-Lösung durch Fällen in der Hitze mit Ammoniak und 6 Monate langes

[20]) Becquerel, Compt. rend. 67, 1083. J. B. 1868/90
[21]) Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 149, (1925) 208 Abb. 7

Stehenlassen unter Wasser erhielt. Das Böhm'sche Hydroxyd zeigte das Debyogramm des obigen Hydroxydes neben den Linien des Bauxites.

Nach Lösen des Bauxites in 2 n HCl blieb obige Form des $Al(OH)_3$ zurück, die jetzt das reine, eigene Diagramm gab, das von denen der anderen Modifikationen der Aluminiumhydroxyde deutlich verschieden war. Auch R. Fricke[22]) fand an künstlichem Hydrargillit, der 5 Jahre gelegen hatte, dieses neue $Al(OH)_3$-Diagramm. Andere als diese röntgenographischen Unterschiede gegenüber den anderen Modifikationen des $Al(OH)_3$ konnten bisher nicht festgestellt werden.

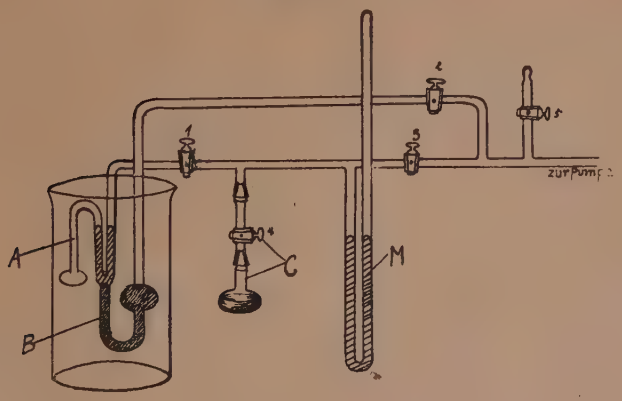
IV. Dampfdruckmessungen

I. An amorphen Hydroxyden.

a) Beschreibung der zuerst verwandten Apparatur.

Für die Untersuchung der Hydrate war es wichtig, ihre Dampfdrucke und die zu diesen Dampfdrucken gehörende Zusammensetzung zu kennen. Es wurde deshalb eine Apparatur mit gewöhnli'em Hg-Manometer benutzt. Dabei zeigte sich sehr bald, daß man für diese Untersuchungen sich vorteilhafter eines Hilfsmanometers bedient; denn beim Arbeiten bei höheren Temperaturen erreichen die Wasserdampfdrucke der Hydroxyde bald den Kondensationsdruck des Wassers bei Zimmertemperatur und man bekommt

Figur 1.



[22]) Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 166, (1927) 253

dann in den Glasröhren eine Wasserabscheidung. Es wurde deshalb ein von John Johnsten[23]) angegebenes Tensimeter mit Hilfsmanometer benutzt. In das Gefäßchen A (Figur 1) wird die genau gewogene Menge der zu untersuchenden Substanz eingefüllt und das Gefäßchen an die Apparatur angeschmolzen. In dem Teil B befindet sich Quecksilber. Das Gefäß C ist mit P_2O_5 gefüllt und durch einen Schliff von der Apparatur abzunehmen.

Es werden zunächst alle Hähne bis auf Hahn 5 geöffnet und die Apparatur mit einer Töplerpumpe leer gepumpt.

Ist die Apparatur luftleer, so werden Hahn 1,2 und 4 geschlossen und durch den Hahn 5 Luft eingelassen, die in einem vorgeschalteten P_2O_5-Turm getrocknet war. Dann wird das P_2O_5-Gefäß C zusammen mit Hahn 4 von der Apparatur abgenommen, und nachdem von dem oberen Schliff das Fett sorgfältig entfernt wurde, gewogen. Hierauf wird das Gefäß C wieder angesetzt und die Apparatur leergepumpt. Durch vorsichtiges Oeffnen von Hahn 2, wobei Hahn 3 geschlossen sein muß, läßt man jetzt etwas Luft in die Apparatur eintreten, so daß das Quecksilber in die beiden Schenkel des U-Rohres steigt (schraffiert gezeichnet). Jetzt erhitzt man den Thermostaten, in den der Teil A und B der Apparatur eintauchen und sorgt für gleichmäßige Rührung. Als Thermostatenflüssigkeit wurde bis 70° Wasser, mit einer Schicht von Paraffinöl bedeckt, benutzt. Ueber 70 bis 150° bewährte sich sehr gut Palmin. Stellt sich jetzt über dem Hydroxyd ein Dampfdruck ein, so wird in dem linken Schenkel des U-Rohres das Quecksilber heruntergedrückt. Diesen Druck kompensiert man dadurch, daß man durch den Hahn 3 bei geöffnetem Hahn 1 so viel Luft eintreten läßt, bis in beiden Schenkeln des U-Rohres das Quecksilber wieder in gleicher Höhe steht. Am Manometer M liest man jetzt diesen Druck, der dem Dampfdruck der Substanz entspricht, ab. Ist ein Gleichgewichtszustand erreicht, so bringt man das Substanzgefäß A, nachdem die Apparatur wieder völlig leergepumpt war, mit dem P_2O_5-Gefäß in Verbindung und läßt eine gewisse Menge Wasser absorbieren, die man hinterher durch die Gewichtszunahme des P_2O_5-Gefäßes bestimmt.

b) Abbau von Berylliumhydroxyd.

In dieser Apparatur wurde nun das amorphe Hydroxyd des Berylliums abzubauen versucht, und zwar isobar bei

[23]) Zt. f. phys. Chem. 62, (1908) 358

bei einem Druck von 31 mm Hg. In das Kölbchen A waren 0,6771 gr $Be(OH)_2$ mit einem Wassergehalt von 54,33 % eingefüllt und an die Apparatur angeschmolzen. Beim ersten Anwärmen stellte sich gleich der Druck des Wassers ein. Dieses Wasser war also von der Substanz ganz oberflächlich adsorbiert gewesen und wurde deshalb bei 30° mit dem P_2O_5-Gefäß in Verbindung gebracht und so entfernt. Jetzt erfolgte nach einer gewissen Temperaturerhöhung jedesmal eine Einstellung auf 31 mm. In Tabelle 1 ist die Zusammensetzung des Hydroxydes nach jeder Einstellung auf 31 mm und die dazu gehörige Temperatur eingetragen.

Tabelle 1.

t.	Zusammensetzung des $Be(OH)_2$, Mole H_2O auf 1 Mol BeO
60°	1,245
86	1,216
110	1,197
126	1,196
150	1,173
162	1,169
140	1,133
127	1,112

Isobarer Abbau von Berylliumhydroxyd.

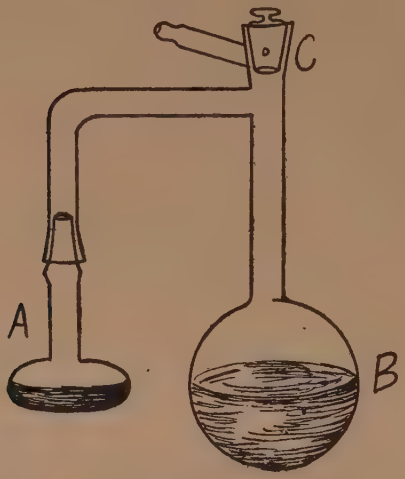
Dieser Versuch brachte den Beweis, daß der junge Charakter des Hydroxydes durch dar scharfe Erhitzen verloren geht. Es ist nämlich im Anfang des Versuches nach einer Abnahme des Wassergehaltes eine entsprechende Steigerung der Temperatur nötig, um wieder den Druck von 31 mm zu erreichen. Dann setzt aber nach einer Einstellung bei 162° die umgekehrte Erscheinung ein. Die Temperatur muß reduziert werden, um keinen höheren Druck als den von 31 mm zu bekommen. Die Erklärung dieser Erscheinung kann wohl nur darin gesucht werden, daß das Berylliumhydroxyd bei dieser hohen Temperatur schneller altert, wobei dann ein Teil des Wassers verloren geht. Diese Ueberlegung gilt natürlich nur dann, wenn man annimmt, daß dasjenige Wasser, welches über 1 Mol pro 1 BeO sich in dem Körper befand, adsorptiv gebunden war.

Es ergab sich also die Notwendigkeit, das junge Hydroxyd bei möglichst tiefer Temperatur isotherm abzubauen.

c) Beschreibung der später angewandten Methodik.

Das Arbeiten bei tiefen Temperaturen bedingt ein sehr langsames Einstellen der Gleichgewichte, und es mußte deshalb nach einer anderen Methode gearbeitet werden. Es wurde die van Bemmelen'sche Methode gewählt.

Figur 2.



In der in Figur 2 abgebildeten Apparatur wird in den Teil A eine gewisse Menge Hydroxyd eingewogen und durch einen Schliff mit der Apparatur verbunden. Das Gefäß B enthält Schwefelsäure einer bestimmten Konzentration. Durch den Vakuumhahn C wird das ganze Gefäß, nachdem es leer gepumpt ist, abgeschlossen. Zum Auspumpen dieser Gefäße wurde eine Leybold'sche Dreistufen-Quecksilberdampfstrahlpumpe benutzt, wobei die Gefäße mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt wurden.

Ist das Gleichgewicht zwischen dem Dampfdruck der Substanz und dem Dampfdruck der H_2SO_4 eingestellt, so kann durch Wägen des Substanzgefäßes A die Zusammensetzung der Substanz bei dem gegebenen Wasserdampfdruck bestimmt werden.

d) Abbau- und Aufbauversuche mit dieser Methodik.

1. Junges Berylliumhydroxyd.

Für den Abbau des amorphen jungen $Be(OH)_2$ wurden 12 von den besprochenen Gefäßen mit je durchschnittlich

0,3 gr des Präparates A (vergl. oben) beschickt. Die Konzentration der Schwefelsäure bewegte sich zwischen 3 und 73 %. Alle 12 Gefäße befanden sich während der Zeit der Gleichgewichtseinstellung im Thermostaten von 25°. Nach 5 Monaten hatte sich der Dampfdruck der Substanz dem Dampfdruck der Schwefelsäure konstant angeglichen. In der Tabelle 2 sind die einzelnen Daten dieses Versuches zusammengestellt.

Tabelle 2.

	Entwässerung				Bewässerung			
	Einwage	% H_2SO_4	Drucke in mm Hg	Zusammensetzung n. d. Einstellung. Mole H_2O auf 1 Mol BeO	Einwage	% H_2SO_4	Drucke in mm Hg	Mol H_2O auf 1 Mol BeO nach d. Einstellung
1	0,3202	73,92	1,05	1,005	0,1238	36,55	15,08	1,033
2	0,3136	66,61	2,52	1,69	0,2247	25,99	18,97	1,095
3	0,3071	60,58	4,09	1,695	0,1467	14,29	21,8	1,17
4	0,3038	55,34	6,15	1,725	0,1780	7,29	22,88	1,231
5	0,3062	48,2	9,6	1,7	0,1944	5,06	23,1	1,376
6	0,3025	41,54	12,7	1,74	0,1252	3,15	23,4	1,387
7	0,3072	36,55	15,08	1,77				
8	0,2038	25,99	18,97	1,87				
9	0,3040	19,21	20,8	2,03				
10	0,3265	14,29	21,8	2,21				
11	0,3030	7,39	22,88	2,29				
12	0,3386	3,71	23,24	10,26				

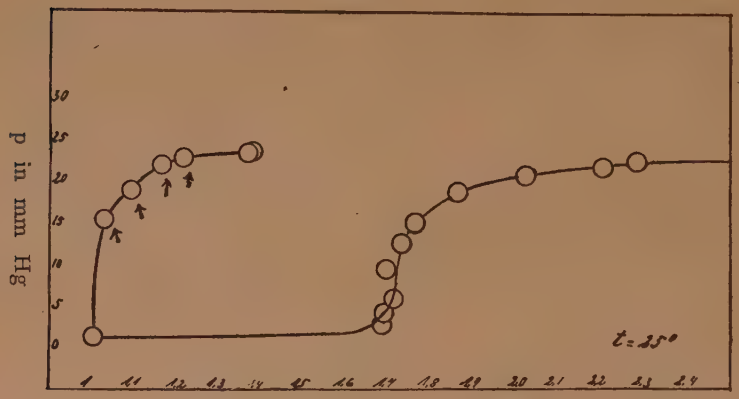
	Wiederentwässerung				
	Einwage	% H_2SO_4 bei d. Bewässerung	% H_2SO_4 bei d. Entwässerung	Druck in mm Hg	Mole H_2O auf 1 Mol BeO n. d. Einstellung
1	0,1252	3,115	7,29	22,88	1,22
2	0,1944	5,06	14,29	21,8	1,176
3	0,1780	7,29	25,99	18,97	1,091
4	0,1467	14,29	36,55	15,08	1,037

Die Prozente Schwefelsäure verstehen sich hier, wie auch in späteren Angaben, in Gewichtsprozenten und sind nach der Gleichgewichtseinstellung durch Titrieren mit ½ n Natronlauge gegen Phenolphtalein als Indikator bestimmt.

Die zu diesen Schwefelsäuren gehörenden Wasserdampfdrucke wurden aus den Messungen von Regnault und Sorel[24]) interpoliert. Diese Messungen hören bei 24,6 % H_2SO_4 auf. In dem Gebiet von 24,6 % H_2SO_4 bis zum Dampfdruck des reinen Wassers sind die Werte aus einer Messung von R. v. Helmholz[25]) und dem Dampfdruck des reinen Wassers bei 25° interpoliert.

Trägt man in einem Koordinatensystem die Wasserdampfdrucke der Tabelle als Ordinaten und die Zusammensetzung des Hydroxydes als Abszissen auf, so bekommt man eine Dampfdruckisotherme folgender Art:

Figur 3.



Mole H_2O auf 1 Mol BeO

Es wurde nun versucht, durch eine Wiederbewässerung festzustellen, welcher Art die gefundene Wasserbindung war, d. h. wodurch die Dampfdruckerniedrigung des im Hydroxyd enthaltenen Wassers bedingt war, ob durch Kapillarkräfte, Adsorption usw.

Als Ausgangsmaterial diente wieder Präparat A, das bei 25° einen Monat über konz. Schwefelsäure entwässert war. Das Hydroxyd enthielt noch 42,91 % Wasser und wurde in den Gefäßen, in denen auch der Abbau gemacht war, Schwefelsäuren von 36,55—3,115 % bei 25° gegenüber gestellt. Während nun die Entwässerung 5 Monate bean-

[24]) Landolt-Börnstein, Physik-chem. Tabellen, 5. Auflage
[25]) Landolt-Börnstein, Physik-chem. Tabellen, 5. Auflage

spruchte, war die Wasseraufnahme schon in 14 Tagen beendet. Die Ergebnisse sind mit in die Tabelle 2 und Figur 3 eingetragen.

Die Bewässerungskurve des amorphen jungen $Be(OH)_2$ zeigt also einen ganz anderen Verlauf, als die Entwässerungskurve. Das scharfe Trocknen bis auf 1 H_2O herunter hatte also offenbar den Charakter des Geles irreversibel geändert.

Es blieb jetzt noch die Frage offen: Ist die Bewässerungskurve für sich reversibel?

Zur Untersuchung dieser Frage wurde dasselbe Hydroxyd, das bei 25° bewässert war, jetzt bei dieser Temperatur wieder entwässert. Dazu wurde Versuch 6 der Bewässerungsreihe (Tabelle 2) der Schwefelsäure aus Versuch 4 dieser Reihe, also einer 7,29%igen gegenüber gestellt. Versuch 5 erhielt die Schwefelsäure aus Nr. 3 usw. Dieser Versuch zeigte, daß die Wiederentwässerungskurve mit der Wiederbewässerungskurve zusammenfällt, denn bei der neuen Entwässerung zeigten die Hydroxyde nach Eintreten der Konstanz Zusammensetzungen, die mit den entsprechenden Werten der Bewässerung genau zusammenfallen. Wir haben es also mit einer Adsorbtionskurve zu tun. Die Ergebnisse sind in die Tabelle 2 aufgenommen. Die Punkte der Bewässerungsreihe in Figur 4, die auch bei der Wiederentwässerung gefunden wurden, sind mit Pfeilen versehen.

2. Gealtertes Berylliumhydroxyd.

Als Gegenstück zu dem jungen Berylliumhydroxyd sollte weiter ein gealtertes Präparat untersucht werden. Als Ausgangsmaterial wurde Präparat B mit einem Wassergehalt von 51,64 % = 1,233 Mole H_2O auf 1 Mol BeO verwandt. Durch Vorversuche, bei denen kurze Zeit das Verhalten des Hydroxydes bei 55° gegenüber 46%ger und konz. Schwefelsäure beobachtet wurde, war 55° als geeignete Arbeitstemperatur festgestellt. Bei dieser Temperatur hielten aber Schliffe nicht mehr dicht, und es mußten die oben beschriebenen Gefäße ohne Schliffe benutzt werden. Sie wurden nach dem Evakuieren abgeschmolzen.

Die Prüfung des Wassergehaltes erfolgte in der Weise, daß nach dem Oeffnen des Gefäßes von der Substanz eine bestimmte Menge mit einem kleinen Löffelchen entnommen und durch Glühen der jeweilige Wassergehalt bestimmt wurde. Der Dampfdruck ergab sich dann aus den Dampf-

drucken der Schwefelsäure bei 55°, die aus den Messungen von B. G. Burt und Sorel und unterhalb 46 % aus Messungen von Hacker[26]) interpoliert wurden.

Nach 6 Monaten hatte sich das Gleichgewicht zwischen dem Wasserdampfdruck der Schwefelsäure und dem der Substanz eingestellt.

Es stellte sich nach der langen Einstellzeit heraus, daß in der Substanz, die gegenüber konz. H_2SO_4 gelegen hatte, Schwefelsäure in Spuren nachgewiesen werden konnte. War die Schwefelsäure aber nur etwas verdünnt, so konnte diese Erscheinung nicht mehr beobachtet werden. In der Tabelle 3 sind die Ergebnisse dieses Abbaues zusammengestellt.

Tabelle 3.

	Entwässerung			Bewässerung			Wiederbewässerung		
	% H_2SO_4	Druck in mm Hg	Zusammensetzung n. d. Einstellung Mole H_2O	% H_2SO_4	Druck in mm Hg	Mole H_2O auf 1 Mol BeO n. d. Einstellung	% H_2SO_4	Druck in mm Hg	Mole H_2O auf 1 Mol BeO n. d. Einstellung
1	95,5	0	1,01	59,78	21,9	1.077	51,87	41,7	1,09
2	70,54	7	1,132	51,87	41,7	1 093	25,04	98,3	1,105
3	60,51	20,45	1,15	31,94	88,4	1,09[illegible]	18,22	105,6	1,115
4	53,22	38,3	1,167	25,04	98,3	1,109			
5	50,89	45,0	1,172	18,22	105,6	1,11[illegible]			
6	46,9	56,6	1,180	3,11	115,5	1,355			
7	27,41	95,3	1,196						
8	14,29	109,2	1,25						
9	3,71	115,1	1,66						

Auch hier zeigt sich wieder, daß der Abbau auch über konz. H_2SO_4 nur bis zum Hydrat 1 BeO + 1 H_2O führt. Der Unterschied zwischen der Abbaukurve des amorphen und gealterten Berylliumhydroxydes besteht also im wesentlichen darin, daß der Druckanstieg zum Dampfdruck des reinen Wassers beim gealterten $Be(OH)_2$ schon bei einem geringeren Wassergehalt erfolgt.

Die Wiederbewässerung des entwässerten gealterten Berylliumhydroxydes erfolgte ebenfalls bei 55°. Als Ausgangsmaterial war Präparat B 2 Tage lang bei 55° gegenüber P_2O_5 im Vakuum entwässert worden und enthielt dann noch 43,16 % Wasser = 1,031 Mole H_2O auf 1 Mol BeO.

[26]) Landolt-Börnstein, Physik. chem. Tabellen. 5. Auflage

Die Wasseraufnahme war nach 14 Tagen beendet; die Resultate sind in Tabelle 3 und Figur 4 mit aufgenommen.

Auch bei diesem Hydroxyd wurde die Reversibilität der Wiederbewässerungskurve geprüft.

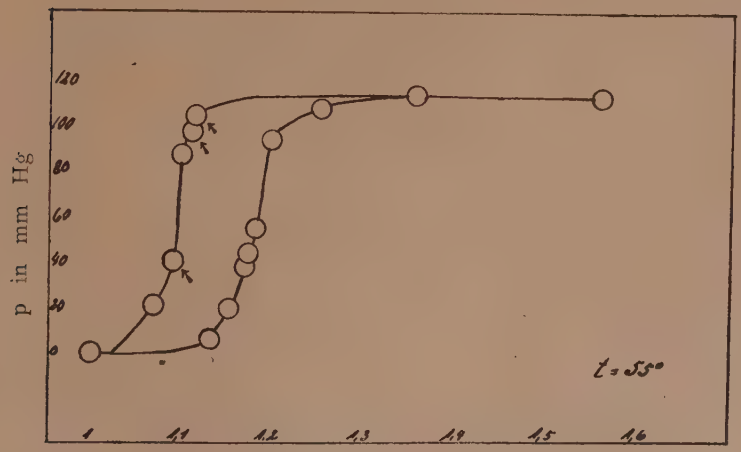
Das Hydroxyd, das in den verschiedenen Gefäßen bei der Bewässerung übergeblieben war, wurde gegenüber einer 3,11%igen Schwefelsäure gleichmäßig bewässert und hatte danach einen Wassergehalt von 54,43 % = 1,303 Mol H_2O auf 1 Mol BeO.

Bei 55° erfolgte jetzt die Entwässerung gegenüber Schwefelsäuren von Konzentrationen, wie sie auch bei der Bewässerung benutzt waren. Auch hier zeigte sich, daß nach der Gleichgewichtseinstellung zwischen dem Dampfdruck der H_2SO_4 und dem der Substanz das Hydroxyd dieselbe Zusammensetzung hatte, die es auch bei der Bewässerung gegenüber der betr. Schwefelsäure zeigte.

Die Ergebnisse sind in die Tabelle 3 aufgenommen. Die betr. Punkte sind in der Figur 4 mit Pfeilen versehen.

Die Wiederbewässerungskurve war also auch hier Adsorptionskurve, resp. Dampfdruckkurve einer festen Lösung. Auch hier hatte sich durch das scharfe Trocknen des Geles bis auf 1 Mol H_2O pro 1 BeO der Charakter des Geles irreversibel verändert (vgl. unter 1).

Figur 4.



3. Zinkhydroxyd.

Auch das amorphe Zinkhydroxyd, — und gerade dies altert besonders leicht — mußte, damit der junge Charakter gewahrt blieb, bei möglichst tiefer Temperatur entwässert werden. Es wurde deshalb wie beim amorphen Berylliumhydroxyd bei 25° gearbeitet. Das Präparat C (vgl. oben) wurde in die oben beschriebenen Gefäße eingewogen und gegen Schwefelsäuren gestellt, deren Gehalt sich zwischen 96 und 9,4 % bewegte. Nach 3 Monaten zeigten die Substanzen in zwei je 14 Tage auseinander liegenden Wägungen keine Gewichtsveränderungen mehr, und die Reihe konnte als konstant angesehen werden.

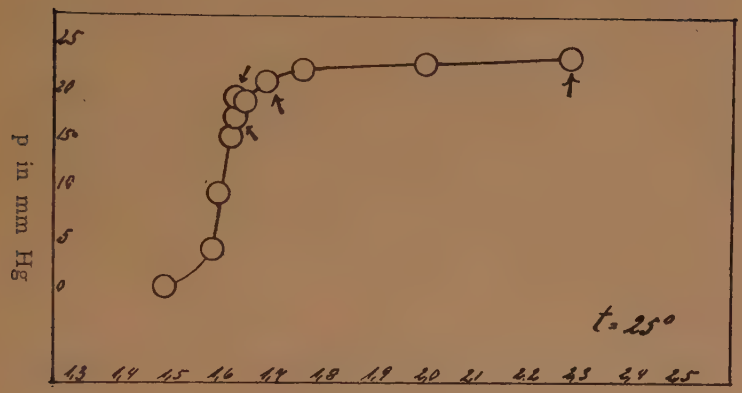
Tabelle 4 bringt die Zusammenstellung der Werte dieses Abbaues. Dabei ist in der Rubrik, in der die Mole H_2O auf 1 Mol Oxyd nach der Einstellung angegeben sind, der Gehalt an Zinkkarbonat bei der Berechnung von der Einwage abgezogen, während der geringe Gehalt an Chlor vernachlässigt wurde.

Tabelle 4.

	Entwässerung				Bewässerung		
	Einwage	% H_2SO_4	Drucke in mm Hg	Mole H_2O auf 1 Mol ZnO n. d. Einstellung	% H_2SO_4	Drucke in mm Hg	Mole H_2O auf 1 Mol ZnO n. d. Einstellung
1	0,2491	96	0	1,485	31,94	17,02	1,624
2	0,2562	60,58	4,1	1,58	25,04	19,24	1,623
3	0,2614	48 2	9,6	1,589	18,22	20,86	1,688
4	0,2684	36,55	15,08	1,613	3,71	23,21	2,295
5	0,2666	27,41	18,55	1,635			
6	0,3190	25,99	18,98	1,64			
7	0,1775	14,29	21,8	1,755			
8	0,2537	9,4	22,63	2,0			

Beim Zink erfolgt also stärkeres Ansteigen des Wasserdampfdruckes des Hydroxydes erst bei der Zusammensetzung 1,55 Mole H_2O 1 Mol ZnO (Siehe Figur 5), dagegen entspricht beim Dampfdruck „o mm" die Zusammensetzung immer noch der Formel 1 ZnO + 1,45 Mole H_2O. Dieses Wasser ist also so fest gebunden, daß es nur noch einen sehr kleinen Dampfdruck äußert.

Figur 5.



Mole H_2O auf 1 Mol ZnO

Um eine Wiederbewässerungskurve des amorphen Zinkhydroxydes aufzunehmen, wurde das Präparat C über P_2O_5 im Vakuum bei 25° 5 Tage entwässert. Der Wassergehalt betrug nach der Entwässerung noch 27,39 %. Dieses Hydroxyd wurde gegenüber verdünnten Schwefelsäuren bei 25° wieder bewässert.

Es stellte sich dabei heraus, daß bei diesem Hydroxyd die Bewässerungskurve mit der Entwässerungskurve zusammenfällt.

In die Tabelle 4 sind die gefundenen Werte eingetragen. In der Entwässerungskurve in Figur 5 sind die bei der Bewässerung gefundenen Punkte mit Pfeilen kenntlich gemacht.

Also auch hier wieder handelt es sich um eine Adsorptions- oder ev. Quellungskurve. Die nach Katz[27]) für derartige Kurven charakteristische S-Form ist bei der letzten Kurve besonders schön ausgeprägt. Hysteresiserscheinungen wurden auch hier nicht beobachtet.

e) Folgerungen für die Konstitution der untersuchten Hydroxyde.

Bei der zusammenhängenden Betrachtung der Verhältnisse beim Abbau bezw. beim Aufbau der amorphen Hydrate fällt zuerst die Tatsache ins Auge, daß wir immer auch

[27]) J. R. Katz, Koll. Beihefte 9 (133) 1917

gegenüber konz. H_2SO_4 nur das Hydrat 1 Oxyd + 1 Mol Wasser erreichen. Einen Einblick in die Konstitution der Hydroxyde gestatten also die vorliegenden Resultate nur oberhalb dieses Wassergehaltes.

Es fragt sich jetzt, wodurch die Dampfdruckerniedrigung des Wassers, das mehr in den Hydroxyden enthalten ist als der Zusammensetzung 1 Mol Oxyd + 1 Mol H_2O entspricht, bedingt ist. Zsigmondy gibt in seinem Lehrbuch der Kolloidchemie[28]) bei der Besprechung der Verhältnisse der kolloiden Kieselsäure 4 tensionserniedrigende Faktoren an: 1. Chemische Bindung, 2. Lösung in nichtflüchtigen Substanzen, 3. Adsorption und 4. kapillare Dampfdruckerniedrigung.

Chemische Bindung liegt, wie aus anderen Gründen zu schließen ist, vor, bei der Zusammensetzung 1 Mol Oxyd + 1 Mol H_2O. Für chemische Verbindungen, die einen höheren Wassergehalt haben, bringen die Dampfdruckisothermen keine Beweise.

Es war nun nachzuprüfen, ob bei den Hydroxyden die Dampfdruckerniedrigung des Wassers, das mehr in ihnen enthalten ist, als der Zusammensetzung 1 Mol Oxyd + 1 Mol Wasser entspricht, vornehmlich in der Wirkung von Kapillaren zu suchen war.

Da bei den stark getrockneten Hydroxyden keine Hysteresis-Erscheinungen mehr gefunden wurden, so ist diese Wirkung auch in merklichem Maße nicht vorhanden. Trotzdem ist es nicht ausgeschlossen, daß bei einem Teil der Entwässerungskurven die Dampfdruckerniedrigung durch Wirkung von Kapillaren hervorgerufen wurde, da es möglich ist, daß bei dem Trocknen der Hydroxyde bis auf 1 Mol H_2O auf 1 Mol Oxyd die Kapillaren zerstört wurden.

Es wurde nun versucht, eine von Freundlich[29]) angegebene empirische Beziehung für Adsorbtionsisothermen auf die Ent- und Bewässerung der amorphen Hydroxyde anzuwenden. In der Gleichung:

$$\frac{y}{m} = \beta \, c^{\frac{1}{p}}$$

bedeutet y die Menge der adsorbierten Substanz, m die Menge des Adsorbens, c die Konzentration des nicht adsor-

[28]) Richard Zsigmondy, Kolloidchemie, 5. Auflage, II. Teil S. 82
[29]) Freundlich, Kapillarchemie 1922

bierten in Lösung befindlichen Anteils; β und p sind Konstante.

Bei der Anwendung auf die vorliegenden Systeme wurden unter $\frac{Y}{m}$ die Mole H_2O auf 1 Mol $Be(OH)_2$ nach der Gleichgewichtseinstellung verstanden und mit n bezeichnet. Für c wurde der Wasserdampfdruck der zu dem jeweiligen Gleichgewicht gehörenden Schwefelsäure eingesetzt. Durch Einsetzen verschiedener Zahlenwerte für β und p wurde jetzt die Größe n durch die Gleichung berechnet.

In der Tabelle 5 sind diejenigen Werte von n angegeben, die mit den Konstanten berechnet wurden, welche die beste Uebereinstimmung zwischen n ber. und n gef. ergaben.

Tabelle 5.

Nr. des Versuches	Entwässerungskurve v. jungem amorphen Be $(OH)_2$ $n = 0{,}5\ p^{1/5}$		Entwässerungskurve von amorphem gealterten $Be(OH)_2$ $n = 0{,}1\ p^{1/7}$		Bewässerungskurve von amorphem gealterten $Be(OH)_2$ $n = 0{,}055\ p^{1/7}$		En- u. Bewässerungskurve von amorphem Zn $(OH)_2$ $n = 0{,}31\ p^{1/4}$	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber	gef.
1	—	0,05	—		0,085	0,077	—	
2	0,601	0,69	0,132	0,132	0,093	0,093	0,4411	0,58
3	0,662	0,695	0,153	0,150	0,104	0,098	0,578	0,589
4	0,719	0,725	0,168	0,167	0,106	0,109	0,610	0,613
5	0 786	0,7	0,172	0,172	0,107	0,11	0,643	0,635
6	0,831	0,74	0,178	0,180	0,108	0,355	0,647	0,64
7	0,860	0,77	0,191	0,196			0,6698	0,755
8	0,900	0,87	0,195	0,25			0,6761	1,00
9	0,917	1,03	0,197	0,66				
10	0,926	1,21						
11	0,935	1,29						
12	0,938	9,26						

Die Anwendung der Gleichung auf die Wiederbewässerung von jungem amorphen Berylliumhydroxyd gelang nicht. Auch bei der Entwässerungskurve des jungen amorphen $Be(OH)_2$ genügt die Gleichung nur dem unteren Verlauf der Kurve, während sich im oberen Verlauf, also bei größeren Wassermengen auf 1 Mol $Be(OH)_2$ stets starke Unterschiede ergaben. Jedoch zeigt die Tabelle 5, daß bei der Ent- und Bewässerungskurve von gealtertem $Be(OH)_2$ die gefundenen und berechneten Werte gut übereinstimmen.

Auch die Werte für die Entwässerungskurve von amorphem Zinkhydroxyd zeigen gute Uebereinstimmung.

Für Systeme, in denen sich die eine Komponente zwischen dem Gitter einer zweiten festen frei bewegt, nimmt Hüttig[30]) feste Lösung an und gibt folgende Gleichung an, der die Abbaukurven dieser Substanzen genügen sollen.

$$K = n \ln \frac{po}{p}$$

In dieser Gleichung bedeutet n die Mole der frei beweglichen Komponente auf 1 Mol der festen. po ist der Dampfdruck des reinen Wassers bei der Arbeitstemperatur, p der Dampfdruck der Substanz, K ist die Abbaukonstante.

Tabelle 6.

$$K = n \ln \frac{po}{p}$$

Nr. des Versuches	Abbaukurve von amorphem jungen $Be(OH)_2$ $t = 25^0$ K	Abbaukurve von gealtertem amorphen $Be(OH)_2$ $t = 55^0$ K	Abbaukurve von amorphen $Zn(OH)_2$ $t = 25^0$ K
1	0,156	—	—
2	1,548	0,373	1,019
3	1,233	0,263	0,533
4	0,980	0,188	0,278
5	0,634	0,166	0,157
6	0,463	0,132	0,143
7	0,350	0,042	0,047
8	0,196	0,019	0,148
9	0,137	0,017	
10	0,104		
11	0,048		
12	0,206		

Es wurde versucht, diese Gleichung auch auf die vorliegenden Abbaukurven der amorphen Hydroxyde anzuwenden.

Die für die verschiedenen Abbaukurven berechneten Werte für K sind in der Tabelle 6 zusammengestellt. Es zeigte sich, daß der K-Wert für alle Kurven einen erheb-

[30]) Hüttig. Fortschritte der Chemie, 18, (1924) 1.

lichen „Gang" aufwies. Die Anwendung dieser Gleichung auf die vorliegenden Systeme ist also nicht möglich.

In diesem Zusammenhang soll hier noch der Unterschied des Wassergehaltes der verschiedenen Zinkhydroxyde besprochen werden. Barfuß-Knochendöppel fand für amorphes Zinkhydroxyd, das mit Ammoniak gefällt war, einen erheblich kleineren Wassergehalt als der Zusammensetzung 1 Mol Oxyd + 1 Mol H_2O entspricht. Das erwähnte Hydroxyd war über konz. H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Hier liegt der Unterschied in der Behandlung gegenüber dem Zinkhydroxyd, das in vorliegender Arbeit verwandt wurde. Denn das in dieser Arbeit verwandte Hydroxyd war nach der Reinigung vorsichtig über $CaCl_2$ vertrocknet und zeigte dann einen höheren Wassergehalt. Ist das Hydroxyd aber einmal langsam getrocknet, so ist dabei die Alterung so vorgeschritten, daß auch conc. H_2SO_4 das Hydrat nur bis zur Zusammensetzung 1 Mol Oxyd auf 1 Mol Wasser abbaut.

V. Dampfdruckmessungen an kristallisierten Hydroxyden

a) Berylliumhydroxyd.

Bei dem Abbau krist. Hydroxyde interessierte neben dem evtl. Auftreten niedrigerer Hydrate auch die Beständigkeit des Hydroxydes gegenüber dem Oxyd.

Die Untersuchungen erfolgten in dem oben unter IV a) beschriebenen Tensimeter, wobei allerdings die äußerst langsame Wasserabgabe die Untersuchungen sehr erschwerte.

Das $Be(OH)_2$, das zur Verwendung kam, war aus kochender Beryllatlösung erhalten worden. Nach dem Einfüllen von 0,4014 gr der Substanz, die immer vor der Verwendung sehr fein gepulvert wurde, wurde zuerst auf 60° erhitzt. Hier zeigte sich ein geringer Druck, der nach dem weiteren Erhitzen auf 126° auf 15 mm gestiegen war. Dieser Druck vergrößerte sich nach 3-tägigem Warten nicht.

Darauf wurde der Substanz bei 160° 12 Stunden lang durch P_2O_5 Wasser entzogen, wobei 12 mgr absorbiert wurden, sodaß das Hydroxyd jetzt statt 41,5 nur 39,7 % Wasser enthielt. Jetzt begann schon bei 130° ein Druck sich einzustellen, der dann sehr langsam auf 40 mm stieg.

Zum Vetgleich wurden 2 Versuche nebeneinander angesetzt; der eine bei 110°, der andere bei 157°. Beim Erhitzen stellte sich auch dieses Mal ein Anfangsdruck von einigen Millimetern ein, der aber abgepumpt wurde. Der Versuch bei 110° brachte während 14 Tage keinen Druckanstieg, das Manometer blieb auf 0 mm. Durch weiteres Erhitzen auf 130° stellte sich ein Druck von 31 mm ein, der während 10 Tage konstant blieb. Anders verhielt es sich bei 157°. Hier stellte sich zwar auch in 5 Tagen kein Dampfdruck ein, aber nach 8 Tagen fing der Druck an zu steigen und stieg bis auf 765 mm. Bei diesem Stand mußte der Versuch unterbrochen werden, da die Apparatur nur bis zu einem Druck von 760 mm Hg zu verwenden war.

Es schien jetzt noch ratsam, einen Abbau bei 150° in den zugeschmolzenen Einzelgefäßen gegenüber Schwefelsäuren verschiedener Konzentration zu versuchen. Es galt u. a. festzustellen, ob das Hydroxyd hier noch beständig ist, und ob noch wasserärmere Verbindungen aufträten.

Als Flüssigkeit für den Thermostaten kam Glycerin zur Verwendung und zwar in einem Gefäß aus verzinktem Eisenblech mit Deckel. Durch den Deckel waren der Rührer, das Thermometer und der Thermoregulator eingelassen. Es gelang so, das Verdampfen des Glycerins auf ein Minimum zu beschränken. Das ganze Gefäß war mit Asbestpappe gegen zu starke Wärmeverluste geschützt.

Eine Abbaukurve zu bekommen, gelang auch auf diese Weise nicht, da durch die hohe Temperatur im Laufe der Einstellzeit doch der größte Teil der Glasgefäße zerstört war. Die nach 4 Monaten Abbauzeit erreichten Werte sind, trotzdem sie nicht mit Sicherheit konstant waren, in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7.

	% H_2SO_4	Drucke in mm Hg	Mole H_2O auf 1 Mol BeO nach der Einstellung
1	75,21	364	0,627
2	70,91	424	0,187
3	67,65	458	0,122
4	60,51	530	0,137

Eine konz. Schwefelsäure bei 150° zu verwenden, bewährte sich nicht, da der Eigendampfdruck der H_2SO_4 bei dieser Temperatur schon so groß ist, daß das Hydroxyd nach einiger Zeit zum größten Teil in das Sulfat umgewandelt war. Schon nach geringer Verdünnung der Schwefelsäure kann man kein Sulfat in der Substanz mehr nachweisen.

Die Werte der Tabelle 7 zeigen nun mit zunehmender Verdünnung eine Abnahme des Wassergehaltes des Oxydes. Erst bei einer Schwefelsäure mit einem Dampfdruck von 530 mm steigt der Wassergehalt des Oxydes wieder an. Diese Erscheinung macht sich noch deutlicher beim Abbau des krist. $Zn(OH)_2$ bemerkbar und soll da besprochen werden.

Die bei dem vorliegenden Abbau gewonnenen wasserhaltigen Oxyde wurden jetzt verdünnten Schwefelsäuren bei 55° gegenüber gestellt, um die Möglichkeit ihrer Wiederbewässerung zu prüfen. Nach 4 Wochen ergab eine Untersuchung, daß der Wassergehalt sich in keiner Weise geändert hatte.

b) Zinkhydroxyd.

Mit dem Abbau von krist. Zinkhydroxyd hatte auch H. R. Barfuß-Knochendöppel sich beschäftigt. Er arbeitete mit dem Tensi-Eudiometer von Hüttig, während in dieser Arbeit mit der von Johnston angegebenen Apparatur gearbeitet wurde.

Für den Abbau kam grob krist. $Zn(OH)_2$ in Doppelpyramiden zur Verwendung, das vor dem Ansetzen des Versuches im Mörser feinst gepulvert war. Es wurden Versuche bei den verschiedensten Temperaturen angestellt. Die Resultate dieser Versuche stimmen mit den Befunden von Knochendöppel überein.

Die ersten Abbauversuche wurden bei 30—45° gemacht, wobei das Barometer mit Olivenöl gefüllt war, um die sehr langsamen Druckänderungen besser verfolgen zu können. Es zeigte sich, daß der Druck sehr langsam stieg, vielfach nur Bruchteile vom Millimeter (Oel). Ein endgültiger Druck konnte hierbei nicht beobachtet werden. Bei einem anderen Versuch bei 55° stieg der Druck innerhalb 6 Tagen auf 58 mm Hg. Bei diesem Dampfdruck war aber die Einstellungsgeschwindigkeit so gering geworden, daß innerhalb einer Woche das Barometer nur noch um

1—2 mm stieg. Bei 68° wurde solch ein Versuch abgewartet und hier stellte sich innerhalb von 6 Tagen der Dampfdruck des reinen Wassers ein.

Erhitzt man dagegen auf 73° und höher, so tritt beschleunigte Zersetzung ein, d. h. in 2 Tagen ist der Dampfdruck des reinen Wassers erreicht. Diese beschleunigte Zersetzung wird auch nicht wieder aufgehoben, wenn man, nachdem die Substanz einmal einige Stunden auf 73° erhitzt war, mit der Temperatur wieder zurückgeht. Diese merkwürdige langsame Zersetzung des Zinkhydroxydes bei Temperaturen unter 73° konnte evtl. ihre Erklärung darin haben, daß sich das Hydroxyd beim Pulvern an der Luft mit einer Kohlensäureschicht überzieht. Um dies zu prüfen, wurde frisch bereitetes grob krist. Zinkhydroxyd unter ausgekochtem, kohlensäurefreien Wasser feinst gepulvert und jetzt mit dem anhaftenden Wasser in die Apparatur gefüllt. Schwefelsäure diente zum Entfernen des überflüssigen Wassers und dann wurde mit dem Abbau bei 55° begonnen. Das Resultat war aber völlig negativ, denn es zeigte sich keinerlei Beschleunigung in der Zersetzung.

Den Abschluß der Untersuchungen über die Dampfdrucke des krist. $Zn(OH)_2$ bildete wieder, ein Serienabbau in Einzelgefäßen bei 55° gegenüber verschieden konz. Schwefelsäuren. Es mußte natürlich wieder mit Gefäßen ohne Schliffen gearbeitet werden.

Nach 5 Monaten war die Zusammensetzung der Substanzen gegenüber den konzentrierteren Schwefelsäuren konstant geworden, während bei den verdünnteren Schwefelsäuren sich die Zusammensetzung der Hydroxyde noch etwas geändert hatte. Der Versuch mußte aber abgebrochen werden, da durch das Entnehmen von Proben das Zinkhydroxyd aufgebraucht war. Bei den letzten Untersuchungen handelte es sich nur um ganz geringe Abnahme des Wassergehaltes, und es sind deshalb die bei der letzten Prüfung gefundenen Werte in die Tabelle 8 eingetragen.

Bei diesen Werten fällt zuerst die geringe Wasserabnahme gegenüber den konzentrierteren Schwefelsäuren auf. Gegenüber weniger konzentrierten Schwefelsäuren nimmt dagegen der Wassergehalt des Oxydes auf 0,4 Mole H_2O auf 1 Mol ZnO ab, um dann bei noch größerer Verdünnung wieder auf 1 Mol H_2O auf 1 Mol ZnO zu steigen. Ein Kontrollversuch zeigte, daß es sich hier nicht um ein Zufallsresultat handelte, sondern um eine Erscheinung, die sich

beliebig reproduzieren läßt. Als Gleichgewichtseinstellung kann man diese Zusammensetzungen jedenfalls nicht ansprechen.

Tabelle 8.

Nr. des Versuches	% H_2SO_4	Drucke in mm Hg	Mole H_2O auf 1 Mol ZnO nach der Einstellung
1	95,49	0	0,315
2	75,21	4,3	0,973
3	70,54	7,1	0,952
4	66,49	11,2	0,946
5	60,51	20,04	0,942
6	53,22	38,3	0 7
7	50,89	45,0	0,635
8	46,9	56,8	0,427
9	27,41	95,2	0,544
10	21,08	102,7	0,743
11	14 29	108,9	0,955
12	3,21	116,0	1,088

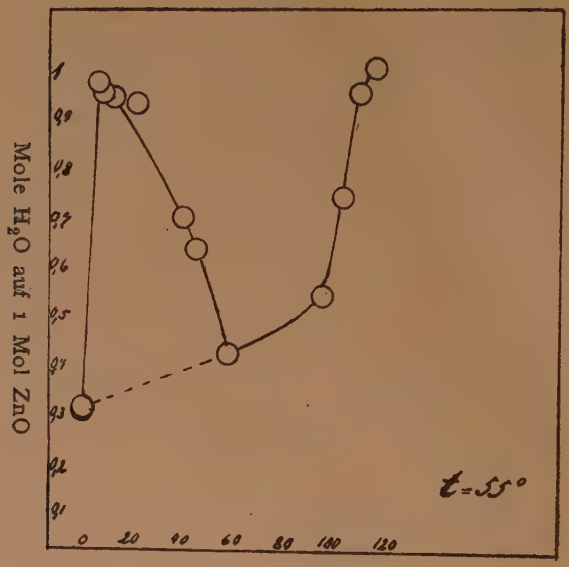
Auch beim Abbau von krist. $Be(OH)_2$ zeigte sich dieselbe Erscheinung, und es liegt nahe, sie durch Wirkung der Schwefelsäure zu erklären.

Man kann vielleicht annehmen, daß sich durch die starke wasserentziehende Wirkung der konzentrierteren H_2SO_4 auf der Oberfläche des Hydroxydes eine Oxydhaut bildet, die eine weitere Wasserabgabe verhindert. Zwar wurde das Zinkhydroxyd im Laufe des Versuches aus den Gefäßen herausgenommen und noch einmal gepulvert, was jedoch keinen Einfluß auf die Wasserabgabe ausübte. Es ist nun aber möglich, daß das $Zn(OH)_2$ schon beim ersten Pulvern im Porzellanmörser die größtmögliche Zerkleinerung erfahren hat, denn das Material backt nach längerem Zerreiben im Mörser zusammen. So kann es kommen, daß beim zweiten Pulvern keine Zerstörung der Oxydhaut mehr stattfindet.

Eine Stütze dieser Annahme bildet auch noch die recht weite Abnahme des Wassergehaltes gegenüber konz. H_2SO_4. Die konz. H_2SO_4 hat bei 55° schon einen nachweisbaren Eigendampfdruck, denn sie läßt sich nach einigen Wochen im Hydroxyd nachweisen. Nimmt man nun an, daß durch

die H_2SO_4 die dünne Schicht des Oxydes zerstört wird, so kann das Hydroxyd auch weiter abgebaut werden. So finden wir gegenüber dieser H_2SO_4 auch nur einen Wassergehalt von 0,3 Mol H_2O auf 1 Mol ZnO.

Figur 6.



In der Abbaukurve (Figur 6) ist durch das gestrichelt gezeichnete Stück dieser Annahme Rechnung getragen und sind die genannten Werte so herausgehoben.

Eine Wiederbewässerung des Zinkoxydes zum Hydroxyd schien nach diesen Ergebnissen nicht möglich zu sein. Um dies zu prüfen, wurde ein Oxyd verwandt, das durch Entwässern von krist. Hydroxyd zwischen 75 und 80° gegenüber P_2O_5 dargestellt war. Nach zweitägigem Entwässern enthielt das Oxyd noch 4,176 % H_2O.

Der Versuch wurde auch in den Einzelgefäßen gegenüber sehr verdünnten Schwefelsäuren vorgenommen. Nach 4-wöchentlicher Versuchsdauer bei 55° konnte keine Wasseraufnahme festgestellt werden. Im Gegenteil hatte eine Schwefelsäure von 30 und 15 % noch etwas Wasser entzogen. Lediglich das Oxyd gegenüber einer 3%igen

Säure hatte adsorbtiv etwas Wasser aufgenommen, denn es war feucht und Zusammengebacken.

Da es mir nicht gelang, das Zinkhydroxyd in Nadeln in größeren Mengen zu erhalten, wurde mit dieser Modifikation nur ein Abbauversuch bei 50° angesetzt, und zwar im Tensimeter. Die Ergebnisse waren aber dieselben wie bei der in Doppelpyramiden kristallisierenden Modifikation des $Zn(OH)_2$. Der Druckanstieg wird schließlich so klein, daß Verfolgung und Beobachtung des Druckes unmöglich wurde. Röntgenaufnahmen[31]) zeigen aber für diese Form des $Zn(OH)_2$ ein eigenes Interferenzbild. Wir haben es bei den Nadeln mit einer besonderen Modifikation zu tun, und zwar mit einer den Doppelpyramiden gegenüber instabilen Modifikation, denn bei der Darstellung bekommt man zuerst die in Nadeln kristallisierende Form, und aus dieser durch Umlagerung eine länglich dicke Form des $Zn(OH)_2$, die aber nach Debye-Aufnahmen den Doppelpyramiden entspricht.

Die Reihenfolge der Stabilität der verschiedenen Zinkhydroxyde ist also folgende: „Amorphes" Zinkhydroxyd — krist. $Zn(OH)_2$ in Nadeln — krist. $Zn(OH)_2$ in Doppelpyramiden. Wenn nun sowohl das in Nadeln wie auch in Doppelpyramiden kristallisierende Zinkhydroxyd bei Zimmertemperatur praktisch beständig ist, so wird das vielleicht nur in der äußerst langsamen Zerfallsgeschwindigkeit dieser Verbindungen begründet sein.

VI. Zusammenfassung

1. In dem präparativen Teil der Arbeit sind die Methoden angegeben, nach denen die verschiedenen Hydroxyde des Berylliums und Zinks dargestellt wurden. Dabei wurde eine neue Darstellungsweise angegeben, nach der das $Be(OH)_2$ in Doppelpyramiden kristallisierender Form hergestellt werden kann.

2. Der isotherme Abbau amorpher Hydroxyde führte immer nur bis zur Zusammensetzung 1 Mol Oxyd + 1 Mol Wasser. Die Wiederbewässerung der abgebauten amorphen Hydroxyde ergab, daß die einmal abgebauten Hydroxyde nur noch adsorbtiv Wasser aufnehmen.

3. Die Abbauversuche an krist. $Be(OH)_2$ bei 150° gegenüber verschieden konzentrierten Schwefelsäuren ergaben

[31]) R. Fricke, Zt. f. anorg. u. allgem. Chem. 166, (1927) 244

keine vollständige Abbaukurve. Das bei dieser Temperatur abgebaute Hydroxyd ließ sich bei 55° gegenüber ganz verdünnten Schwefelsäuren nicht wieder bewässern.

4. Die Dampfdruckmessungen an dem in Doppelpyramiden krist. $Zn(OH)_2$ führte bei Temperaturen bis 68° immer zu einem sehr langsamen Ansteigen des Druckes. Bei 68° und noch schneller bei 72—73° erreicht das Hydroxyd rasch den Dampfdruck des reinen Wassers, und zerfällt dann in Oxyd + Wasser. Schon in früheren Arbeiten wurde die Ansicht vertreten, daß das krist. $Zn(OH)_2$ gegenüber ZnO + Wasser instabil sei. Die Befunde der Dampfdruckmessungen kann man wohl als neuen Beweis für die Instabilität des krist. $Zn(OH)_2$ ansehen.

Herrn Professor Dr. R. Fricke, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, sage ich für die Unterstützung, die er mir bei der Durchführung der Arbeit stets zuteil werden ließ, meinen herzlichen Dank.

Lebenslauf.

Ich wurde geboren am 14. November 1902 als Sohn des Professors Engelhard zu Vechta in Oldenburg. In Vechta besuchte ich die Volksschule, und dann von Ostern 1913 ab das humanistische Gymnasium, an dem ich Ostern 1922 das Reifezeugnis erhielt. Dann wandte ich mich dem Studium der Chemie zu. Das Sommersemester 1922 war ich in Marburg immatrikuliert, und vom Wintersemester 1922 ab in Münster. In Münster bestand ich am 17. 11. 24 mein erstes, und am 21. 1. 26 mein zweites Verbandsexamen. Von Januar 1926 ab arbeitete ich unter Anleitung des Herrn Professor Dr. Fricke an der vorliegenden Arbeit und promovierte am 24. Februar 1928.